

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

**ANODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF**

Patent Number: JP2001256968
Publication date: 2001-09-21
Inventor(s): OHARA MUNEHARU; ISHIDA SHINTARO
Applicant(s): MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001256968
Application Number: JP20000069421 20000313
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02; C25D5/50; C25D7/06; H01M4/38; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode material having high capacity and capable of charge and discharge at high rate and the method thereof.

SOLUTION: The anode material for nonaqueous electrolyte secondary battery is formed by being applied directly electroplating on a copper foil as an anode substrate. The plating is to be alloy plating made by a combination of Sn, Zn, Sb, with Ni, Cu, Co, or single plating selected from Sn, Zn, and Sb. By heat treatment of the plate according to necessity, the plate can be an intermetallic compound. In the manufacturing method of the anode material, when bathing added with boron hydride is used for a plating bath for alloyed Sn, B is included in the plate coat. Furthermore, when plating bath of hypophoshite is used, P is included in the plate coat.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-256968

(P2001-256968A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ターミナル (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 D 4 K 0 2 4
C 2 5 D	5/50	C 2 5 D	5/50 5 H 0 2 9
	7/06		7/06 A 5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z
	10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-69421 (P2000-69421)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 大原 宗治

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料研究所内

(72) 発明者 石田 新太郎

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量でハイレートでの充放電可能な負極材料及びその製造方法の提供。

【解決手段】 負極材料である銅箔の上に直接電気メッキを実施した非水電解質二次電池用負極材料。上記メッキは、Sn、Zn、SbとNi、Cu、Co、Feの組み合わせによる合金メッキ、もしくはSn、Zn、Sbから選ばれた単独メッキであり、必要に応じてメッキ被膜を熱処理することにより金属間化合物とする。Sn合金系はメッキ浴を水素化硼素塩添加浴とすることでメッキ被膜にBを含有させる上記負極材料の製造方法。メッキ浴を次亜リン酸塩添加浴とすることでメッキ被膜にPを含有させる、上記負極材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極材料として、電気メッキを実施した銅箔を用いることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】電気メッキが、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sb}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sb}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sb}-\text{Co}$ から選ばれた合金メッキ、もしくは Sn 、 Zn 、 Sb から選ばれた単独メッキである請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】電気メッキを実施した銅箔を熱処理し、メッキ皮膜を金属間化合物にしたことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 Sn 合金系はメッキ浴を水素化硼素塩添加浴とすることでメッキ皮膜に B を含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】メッキ浴を次亜リン酸添加浴とすることでメッキ皮膜に P を含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項6】 $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒が独立して成長し集合した皮膜とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項7】メッキ条件を途中変動させ内部と表面とで組成変動させ傾斜皮膜とした非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項8】内層と外層とで異なる組成でメッキを実施することことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質二次電池の、特に負極材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】非水電解質二次電池は小型軽量でかつエネルギー密度が高いという特徴を有しているため、機器のポータブル化、コードレス化が進む中で需要が急増しつつある。従来の非水電解質二次電池は正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有金属酸化物が知られており、負極活物質としては金属リチウム、リチウム合金やリチウムを吸蔵放出可能な黒鉛材料等が用いられている。さらに放電容量が大きな負極材料として特開平5-159780や特開平11-25973に示されているような FeSi_2 や $\text{Fe}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Si}_2$ のような金属間化合物が提案されている。さらには特開平9-63651には Si または Sn 合金が特開平10-223221には Li と合金化する金属と合金化しない半金属、金属との金属間化合物が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の方法で

は所定の量秤量した材料を混合し融点以上の高温で溶融しアトマイズやメルトスピン法あるいは鋳造後粉碎して所定の粒度にして負極活物質として使用されていた。また文献（電気化学 p1291 vol66 No12 1998 坂口他）に示すように高エネルギーのボールミルを用いてメカニカルミリングを実施して微細結晶化する方法が提案されている。そのため製造に関わる装置が高価でエネルギーコストが高くなる問題を有していた。またこれらの金属間化合物は電気伝導度が小さくかつリチウムの挿入脱離の抵抗も大きいため負極作成の際に導電剤や結着剤の選定や成膜をうまく行わないとハイレートでの充放電が困難であるという問題を有していた。本発明はこれらの問題を解決して低エネルギーコストで簡便な装置で製造可能であり、ハイレート特性の優れた金属間化合物負極材料を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】よって、本発明は、電気メッキを実施した銅箔としたことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料である。また、電気メッキが、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sb}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sb}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sb}-\text{Co}$ から選ばれた合金メッキ、もしくは Sn 、 Zn 、 Sb から選ばれた単独メッキである上記記載の非水電解質二次電池用負極材料である。また、電気メッキを実施した銅箔を熱処理し、メッキ皮膜を金属間化合物としたことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料である。また、 Sn 合金系はメッキ浴を水素化硼素塩添加浴とすることでメッキ皮膜に B を含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、メッキ浴を次亜リン酸塩添加浴とすることでメッキ皮膜に P を含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒が独立して成長し集合した皮膜とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、メッキ条件を途中変動させ内部と表面とで組成変動させ傾斜皮膜とした非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、内層と外層とで異なる組成でメッキを実施することことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。

【0005】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は負極基材である銅箔の上に直接合金メッキを実施したものであり、非常に少ないエネルギーと簡単な工程によって負極材料を製造することが可能となった。本発明に於いては合金メッキが可能でありリチウムと合金化する Sn 、 Zn 、 Sb とリチウムと合金化しない Ni 、 Cu 、 Co 、 Fe の組み合わせによる合金を適用することにより高容量でハイレートでの充放電可能な負極材料の製造が可能である。さらに必要に応じてメッキ皮膜を熱処理することにより金属間化合物とする事も可能である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於いては上記のようにSn, Zn, Sbの1種およびNi, Cu, Co, Feのうち少なくとも1種とからなる合金を銅箔の上に直接メッキにより作成した負極活物質として使用することにより、高容量の負極が得られた。リチウムと容易に合金化する金属としてZn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi等があげられるが、水溶液からメッキ可能であること、廃棄の際に公害問題を起さないこと等を考慮するとSn, Zn, Sb, Bi等が選ばれる。リチウムと合金化しない金属、半金属元素としてTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ta, W、貴金属等があげられるが上記Sn等と合金メッキ可能な一般的な元素としてはNi, Cu, Co, Feが選択される。これらの合金メッキ皮膜はSnやNiが均一にまざりあった状態で析出しているため特開平11-25973や特開平10-223221らに述べられているようなメルトスピン法やメカニカルアロイイングのような複雑な工程を取って結晶の微細化をする必要が無い。また電解電流や浴温度、添加剤等のメッキ条件を検討することにより析出する結晶粒子径および析出形態をコントロールすることが可能となる。

【0007】合金メッキ浴としては通常の文献にある組成のものが使用可能である。一般的にはSn合金系・Sb合金系にはシアン浴、硼弗化浴やピロリン酸浴が使用可能である。Zn合金系にはシアン浴、ジンケート浴が使用可能である。メッキ皮膜を用いた場合には合金皮膜中にPやBを導入することにより結晶格子を歪ませ、リチウムの吸脱蔵をより容易にすることが可能である。その場合には上記の通常のメッキ浴ではなく次亜リン酸や水素化硼素塩を添加したメッキ浴が使用される。

【0008】基材の銅箔は通常非水電解質二次電池に用いられるもので問題ないが、圧延銅箔、電解銅箔が使用可能である。その厚みは電池の構成上必要な厚さと強度を保有している必要がある。圧延銅箔では厚さ12 μ mから18 μ mであり電解銅箔では厚さ9 μ mから18 μ mの表面粗度の低い箔が用いられる。メッキの厚さは負極として要求される容量を確保できる厚さが必要となるが、メッキできる皮膜の厚さに規制されるためあまり厚いものは工業的には困難である。通常2 μ mから100 μ m程度で使用される。さらに加熱処理を施して金属間化合物とした場合にはあまり厚い皮膜の場合は金属間化合物のため皮膜が硬くなり電池作成の際に旋回巻き取りが困難になる問題を有している。そのため好ましくは5 μ mから30 μ mで使用される。

【0009】加熱処理に関してはメッキ皮膜が30 μ m前後とすでに薄い膜状であるため非常に短時間での加熱で金属間化合物化が可能となる。またあまりに高温で処理した場合には基材の銅箔とも合金化が進行するため好

ましくない。単一金属をメッキした場合には基材の銅箔との合金化を加熱により実施する事が可能である。加熱処理装置としては酸化しないように雰囲気制御された電気炉が一般的であるが、処理対象がメッキ皮膜であり熱容量が小さいのでゴールドファーンズのような反射式加熱炉も使用可能である。

【0010】一般的にメッキ皮膜では粒子を混合して塗布した皮膜に比較して比表面積が小さくなりレート特性が良くない傾向が見られる。そこで浴の攪拌状態や電流密度、添加剤等メッキ条件の工夫により通常の平滑なメッキ皮膜ではなく微細な粒子が独立して析出した皮膜とすることで対処が可能となる。メッキの際にメッキ初めと終わりに於いて電流密度を変化させて析出皮膜の組成を変化させたり、浴組成の異なるメッキ浴を用いて連続的にメッキすることで内部と外部の皮膜組成を連続的に変化させることが可能である。このような皮膜は通常傾斜組成皮膜と呼ばれる。例えばNi-Sn系では内部はNi₃Sn₄の金属間化合物相当の組成とし外部はNi₃SnのようにSn含有量の少ない合金とすることでLiの吸脱蔵による格子の変化の影響を抑えることが可能となる。

【0011】更に内層と外層のメッキ浴組成を全く変えることで多層皮膜とすることも可能である。例えば内部に陰極活物質としてのNi₃Sn₄皮膜をメッキし、外層部分にポーラスで高純度なニッケルメッキを薄く実施することによりリチウムの吸脱蔵に伴うメッキ皮膜の剥離を防止することも可能となる。

【0012】

【実施例】実施例1

塩化ニッケル300g/L塩化錫15g/L酸性弗化アンモニウム56g/L硼酸30g/Lアルキルベンゼンアンモニウムクロライド0.1g/Lを水に溶解しNi-Sn合金メッキ浴を作成した。十分に攪拌しながら65℃において陽極に黒鉛板、負極には18 μ mの電解銅箔を用いて10A/dm²で10分間メッキを実施した。メッキ皮膜は膜厚30 μ mでNi43wt%Sn57wt%含有したものが得られた。X線回折により皮膜組織を同定したところNi-SnおよびNi₃Sn₄のピークが確認された。SEMで結晶組織を観察すると図1に示すように1 μ m程度の粒子が個別に成長した独特の状態であった。電池特性は2極式モデルセルを用いて厚さ0.2mmの金属リチウムを対極に円盤状に切り抜いた試験極との間には市販のセパレーター（ポリプロピレン製25 μ m）を挟み、電解液には1モルLiBF₄/PC+EMCを使用して評価した。電位走査は0.05V-1.2V対Liの間で実施した。得られた電池特性を表1に示す。

【0013】

【表1】

実施例	皮膜組成 (wt%)	熱処理	容量密度 (mAh/g)	容量密度 (mAh/cm ²)
1	35Ni-65Sn	なし	196	1530
2	35Ni-65Sn	有り	230	1800
3	35Ni-65Sn	なし	200	1560
4	30Co-Sn70	なし	210	1620
5	60Cu-40Sn	なし	120	990
6	100Sn	有り	175	1260
7	35Cu-65Sn	なし	200	1560
8	25Ni-75Zn	なし	180	1420
9	35Ni-64.6Sn-0.4B	なし	205	1580
10	35Ni-64Sn-1P	なし	207	1590
11	Ni3Sn4/Sn-Ni	なし	205	1600
12	35Ni-65Sn/Ni	なし	193	1505

【0014】実施例2

実施例1で得られたメッキ皮膜をアルゴン雰囲気中で600℃5分間加熱した。加熱後メッキ皮膜をX線回折により同定したところすべてNi₃Sn₄の金属間化合物となっていた。電池特性は実施例1と同様の方法で行った。

【0015】実施例3

ピロリン酸第1錫20g/L塩化ニッケル24g/Lピロリン酸カリウム230g/Lクエン酸アンモン10g/Lを水に溶解しNi-Sn合金メッキ浴を作成した。弱い攪拌を実施しながら50℃において陽極に不溶性電極を使用し、負極には18μmの良く脱脂した圧延銅箔を用いて2.5A/dm²で20分間メッキを実施した。メッキ皮膜は膜厚14μmでNi35%Sn65%の組成であった。X線回折により皮膜構造を同定したところNi-SnおよびNi₃Sn₄のピークが確認できた。電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0016】実施例4

実施例1の塩化ニッケルの代わりに塩化コバルトを180g/Lで用いた以外は同一の条件でメッキを実施した。メッキ皮膜は膜厚30μmでCo30%Sn70%含有していた。X線回折により皮膜構造を同定したところCoSn₂とCoSnのピークが確認できた。電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0017】実施例5
青化第1銅11g/L錫酸ソーダ90g/L青化ソーダ16g/Lのシアン浴を用いて65℃において5A/dm²で10分間メッキした。メッキ皮膜は膜厚20μmでCu60%Sn40%含有したものが得られた。電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0018】実施例6

錫酸カリウム80g/L水酸化カリウム30g/Lのアルカリ浴を用いて85℃において4A/dm²で15分間メッキした。基材の銅箔は36μm箔を使用した。メッキ膜厚は20μmであった。アルゴン不活性雰囲気下で450℃で10分間熱処理を実施した。熱処理後の皮膜をX線回折で同定したところη'相とε相の混合相であった。電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0019】実施例7

青化第1銅17g/L青化亜鉛64g/L青化ナトリウム85g/Lのシアン浴を用いて40℃において5A/dm²において20分間メッキした。メッキ皮膜は膜厚24μmでCu35%Sn65%含有したものが得られた。電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0020】実施例8

硫酸亜鉛100g/L硫酸ニッケル200g/L硫酸ナトリウム60g/Lの硫酸浴を用いて55℃において30A/dm²で5分間メッキした。メッキ皮膜は30μmでZn75%Ni25%含有したものが得られた電池評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0021】実施例9

実施例3の浴に水素化硼素ナトリウム2g/Lを追加し実施例3と同一の条件にてめっきを実施した。メッキ皮膜は膜厚15μmでNi35%Sn64.6%B0.4%の組成であった。X線回折にて皮膜構造を同定したところNi-SnおよびNi₃Sn₄のピークのみ確認できた。電池評価は実施例1と同様の方法で実施した。

【0022】実施例10

実施例3の浴に次亜リン酸ナトリウム5g/Lを追加し実施例3と同一の条件にてメッキを実施した。メッキ皮膜は膜厚16μmでNi35%Sn64%P1%の組成であった。X線回折にて皮膜構造を同定したところNi-SnおよびNi₃Sn₄のピークのみ確認できた。電池評価は実施例1と同様の方法で実施した。

【0023】実施例11

実施例1と同一のメッキ浴を用いてメッキ初期は5A/dm²で10分間メッキしその後電流密度を10A/d

m²に上げて5分間メッキした。メッキ皮膜は膜厚30μmで内部はX線回折によるとNi₃Sn₄が主体であり外層部はNi-Snが主体の皮膜となっていることが確認された。断面観察したところ内部は0.3μm程度の微細な粒径を有した結晶で構成され外部は1μm程度の大きな結晶で構成された2層構造となっていた。電池評価は実施例1と同様の方法で実施した。

【0024】実施例12

実施例1と同一条件でメッキした後、別のメッキ浴として市販の硫酸ニッケルメッキ浴を用いて25℃において1A/dm²で6分間メッキした。内層にNi-Sn合金系30μm膜厚を有し外層に純ニッケル1μmの皮膜が生成した構造の皮膜が得られた。電池評価は実施例1と同様の方法で実施した。

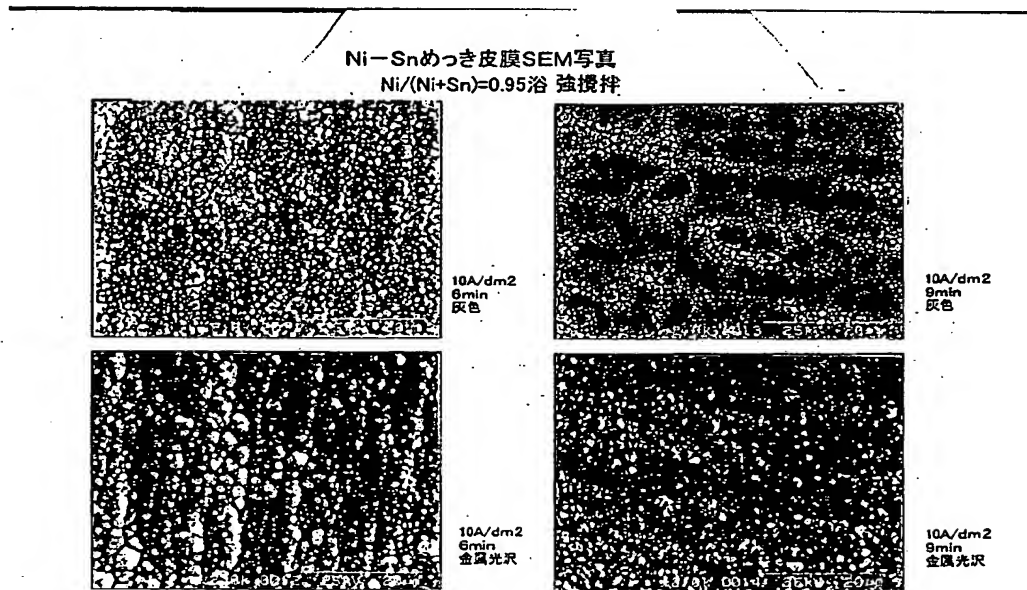
【0025】

【発明の効果】①容量密度の大きな負極材料を電解法で簡単に製造できる。②導電剤・結着剤等使用しないで銅箔に直接電着させるので実効密度高く導電性も良好。③銅箔と一体化しているので取り扱い容易。④電極特性に対応した皮膜を設計して製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に関するメッキ皮膜のSEM写真である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K024 AA01 AA05 AA07 AA14 AA17
AA19 AA21 AA23 AB01 AB09
AB19 BA09 BB09 BC02 CA02
CB04 DB01 GA01
5H029 AJ02 AJ14 AK11 AL11 AM03
AM05 AM07 BJ12 CJ02 CJ24
CJ28 DJ07 DJ16 EJ01
5H050 AA02 AA19 BA17 CA17 CB11
CB13 DA03 DA07 FA02 FA12
FA17 FA18 GA02 GA24 HA05